

Pt掺杂二维ZnIn₂S₄纳米花促进光催化CO₂还原

赵园园

浙江师范大学化学与材料科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2025年3月30日; 录用日期: 2025年4月23日; 发布日期: 2025年4月30日

摘要

在探索高效二氧化碳(CO₂)还原光催化剂的研究中, 铂(Pt)掺杂策略因其显著的催化增强效应而受到广泛关注。本研究采用光化学沉积法成功制备了Pt掺杂的ZnIn₂S₄纳米花结构, 通过X射线衍射(XRD)表征证实了Pt的成功掺杂。实验结果表明, Pt的引入显著优化了材料的界面电荷转移特性。在最优Pt掺杂量条件下, ZnIn₂S₄光催化剂的CO₂还原性能达到20.7 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 是原始性能的3.1倍。通过多种表征手段的系统研究, 发现Pt的引入不仅显著增强了ZnIn₂S₄的可见光吸收能力和光响应范围, 还促进了光生载流子的分离和转移, 并有效抑制了电子-空穴的复合。这为开发基于Pt掺杂的高效光催化剂提供了新的机遇和思路, 有望推动光催化领域的创新和发展。

关键词

ZnIn₂S₄, 掺杂, 光催化, CO₂还原

Pt-Doped Two-Dimensional ZnIn₂S₄ Nanoflower Promote Photocatalytic CO₂ Reduction

Yuanyuan Zhao

College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Mar. 30th, 2025; accepted: Apr. 23rd, 2025; published: Apr. 30th, 2025

Abstract

In studies exploring efficient carbon dioxide (CO₂) reduction photocatalysts, the platinum (Pt)-doping strategy has attracted much attention due to its remarkable catalytic enhancement effect. In this study, Pt-doped ZnIn₂S₄ nanoflower structures were successfully prepared by photochemical deposition, and the successful doping of Pt was confirmed by X-ray diffraction (XRD) characterization.

Experimental results show that the introduction of Pt significantly optimizes the interfacial charge transfer properties of the material. Under the condition of optimal Pt doping, the CO₂ reduction performance of ZnIn₂S₄ photocatalyst reached 20.7 μmol·g⁻¹·h⁻¹, which is 3.1 times of the original performance. A systematic study by multiple characterization means reveals that the introduction of Pt not only significantly enhances the visible light absorption capacity and photoresponse range of ZnIn₂S₄, but also promotes the separation and transfer of photogenerated carriers, and effectively inhibits the electron-hole complexation. This provides new opportunities and ideas for the development of efficient photocatalysts based on Pt doping, which is expected to promote the innovation and development of photocatalysis.

Keywords

ZnIn₂S₄, Doped, Photocatalysis, CO₂ Reduction

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

能源短缺与环境污染已成为制约人类社会可持续发展的关键问题[1]-[3]。煤炭、石油和天然气等化石燃料是经过漫长地质年代形成的不可再生资源。大规模燃烧化石燃料不仅加剧了能源危机,更产生了大量温室气体(尤其是 CO₂),这被认为是全球变暖的最重要原因之一[4]-[7]。因此,解决化石燃料燃烧产生的 CO₂排放引发的环境问题已成为目前面临的挑战之一。在实现碳中和目标的背景下,开发高效、清洁且可持续的 CO₂捕集技术,并将其转化为高附加值的化工产品,已成为应对能源危机和缓解温室效应的研究重点[8]-[11]。受植物光合作用的启发,研究人员开发了一种人工合成系统,能够将 CO₂ 高效转化为有机物。该系统实现了太阳能的高效转换与利用,并与碳中和理念相结合,为能源和环境问题的解决提供了可行的路径[12]-[15]。但由于 CO₂ 分子中 C=O 键的键能高达 750 kJ·mol⁻¹,具有较高的热力学稳定性,其断裂需要较高的能量输入[16]-[19]。因此,设计高效的催化剂以增强 CO₂ 的吸附与活化能力成为了关键。

ZnIn₂S₄ 作为一种三元硫化物光催化剂,因其可调控的能带结构、适宜的氧化还原电位以及优异的可见光吸收特性,在光催化 CO₂ 还原领域展现出巨大潜力[20][21]。然而,其光生载流子分离效率低和传输动力学缓慢等问题严重制约了光催化性能的提升[22]。为此,元素掺杂策略被广泛应用于调控和优化半导体光催化剂的性能。在半导体结构中掺杂金属或非金属元素可诱导带隙发生红移,从而赋予材料可见光响应的光催化特性[23]。具体而言,金属掺杂会在半导体带隙中引入浅能级或深能级缺陷态,带隙没有变化,但能够吸收较长波长的光吸收。在非金属掺杂的情况下,掺杂剂的掺入导致在带隙内产生局部状态,并且催化剂的吸收开始可以通过带隙变窄从紫外扩展到可见光区域[24]。其中,金属 Pt 纳米颗粒具有优异的表面等离子体共振效应,能够拓宽光催化剂的光吸收范围,尤其是在可见光区域[25]。此外, Pt 作为电子受体,能够有效捕获光生电子,抑制电子-空穴对的复合,从而提高光生载流子的利用率。因此,将 Pt 掺杂到半导体光催化剂中可以显著增强电子-空穴的分离和迁移,从而提高其光催化性能。例如,此外, Xiong 等人利用一种简单的原位溶胶-凝胶方法合成了掺杂 Pt²⁺和金属负载 Pt 的 TiO₂ (Pt²⁺-Pt/TiO₂)。部分 Pt²⁺被掺杂到 TiO₂ 的晶体结构中,部分金属 Pt NPs 被负载在 TiO₂ 表面。研究表明, Pt²⁺的掺杂不仅增加了可见光的吸收,而且扩大了其比表面积。此外,金属 Pt 可以促进电荷的分离和转移,增强 CO₂ 分

子的吸附和还原[26]。

基于上面的讨论, 本文利用独特的光沉积法, 成功地将 Pt 纳米颗粒沉积到 ZnIn_2S_4 纳米花上, 实现了原子级别的紧密接触, 显著促进了界面电荷转移。光催化实验结果显示, $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4\text{-2}$ 的 CO_2 还原速率大幅提升至 $20.7 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 是原始性能的 3.1 倍。通过多种表征手段的系统研究, 我们发现 Pt 的引入不仅增强了 ZnIn_2S_4 纳米花的可见光吸收能力, 其次, Pt 掺杂也可以加速电荷传输, 并有效抑制了电子-空穴的复合。这些发现为利用 Pt 掺杂开发高效光催化剂提供了新的机遇, 并为类似体系的设计和优化提供了有价值的参考。

2. 实验部分

2.1. 药品选择

氯化锌(ZnCl_2)、硫代乙酰胺($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$)、四水合氯化铟($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氯铂酸(H_2PtCl_6)、甘油、无水乙醇和去离子水, 以上化学试剂均购自国药集团化学试剂有限公司(中国), 未经进一步纯化直接使用。

2.2. 催化剂制备

2.2.1. ZnIn_2S_4 纳米材料的制备

ZnIn_2S_4 纳米花是通过溶剂热法制备得到的, 该方法基于之前的文献。首先, 将 81.6 mg ZnCl_2 , 180.3 mg TAA 和 $351.6 \text{ mg InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 硫代乙酰胺置于 50 mL 烧杯中, 再向烧杯中加入 34 mL 去离子水和 6 mL 甘油, 超声分散 5 min 并保持搅拌 30 分钟 。之后再转移到 50 mL 聚四氟乙烯内胆的水热反应釜中, 密封后加热至 80°C 反应 2 h 。待冷却至室温后, 收集沉淀, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 遍, 在 80°C 真空干燥箱中干燥过夜, 即可得到 ZnIn_2S_4 纳米花。

2.2.2. $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4\text{-x}$ ($x = 1, 2, 3$) 纳米材料的制备

将 $40 \text{ mg ZnIn}_2\text{S}_4$ 纳米花分散在 45 mL 去离子水和 5 mL 三乙醇胺中, 超声处理 30 分钟 , 得到溶液 A。然后, 将 $30 \mu\text{L H}_2\text{PtCl}_6$ 逐滴加入到溶液 A 中, 同样超声处理 30 分钟 , 得到溶液 B。接着, 对溶液 B 进行抽真空处理 30 min , 接着使用采用 300 W 氙灯(Microsolar 300, 北京泊菲莱科技有限公司)和截止滤光片($\lambda > 400 \text{ nm}$)的作为可见光源进行光沉积 3 h 。得到的样品记为 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4\text{-2}$, 作为对比, 改变 H_2PtCl_6 的剂量, 分别为 20 和 $40 \mu\text{L}$, 得到其他 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4\text{-x}$ 样品, 其中 $x = 1$ 和 3 。

2.3. 催化剂的表征方法

2.3.1. 使用的仪器

FESEM 使用日本 GeminiSEM 300 扫描电子显微分析仪, XRD 使用飞利浦 PW 3040/60 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 扫描速率: 0.06 deg^{-1}), 紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)使用 thermo Nicolet Evolution 500 紫外-可见分光光度计, 用于研究样品的采光能力。

2.3.2. (光)电化学表征

在由工作电极、对电极(铂丝)和参比电极(Ag/AgCl)组成的三电极系统中, 用 Zennium E 电站(德国 ZAHNER 公司)采集莫特-肖特基图和电化学阻抗谱(EIS), 相应的电解质为 $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 。光电流信号在 CHI840C 电化学工作站(中国辰华仪器公司)上采集, 采用上述标准三电极配置, 其中工作电极为样品预涂覆的掺氟氧化锡(FTO) (涂覆面积: $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$), 外加偏置电位为 0.197 V (相对于 Ag/AgCl)。工作电极的制备方法如下: 将 5 毫克 样品分散到 EG (30 微升)、乙醇(50 微升)和 Nafion (6 微升)的混合溶液中形成悬浮液, 取 8 微升 悬浮液均匀涂布在 FTO 玻璃表面, 得到 1×1.5 平方厘米的涂层。使用带截止滤光片

($\lambda > 420$ nm)的 300 W 氙灯(Microsolar 300, 北京泊菲莱公司)作为可见光光源。

2.3.3. 光催化性能评价

光催化反应在 Labsolar-6A 系统(北京泊菲莱科技有限公司)中进行,使用 300 W Xe 灯(Microsolar 300 PerfectLight)和截止滤光片($\lambda > 420$ nm)的作为可见光源。光催化产生 CO_2 的反应是在一个气体封闭循环系统中进行的,该系统在室温下使用 25°C 的冷却水。通常,将 5 mg 样品光催化剂分散在 2 mL 去离子水中,超声处理 30 min,将样品滴入到玻璃纤维纸上,待自然干燥后,将纤维纸放入到反应器中。在光照前,对系统进行抽真空以排除空气,从而确保反应在厌氧条件下进行,接着通入高纯度 CO_2 气体三次并抽真空用于洗气,最后将高纯度 CO_2 通入反应器中,使反应器内压力达到 80.0 kPa。通过在线气相色谱仪(Shimadzu Gas Chromatograph GC-2014, 载气为 Ar)和火焰离子化检测器(FID)以及热导检测器(TCD)进行分析(TCD)。

3. 结果与讨论

本研究首先采用溶剂热法精心制备了 ZnIn_2S_4 纳米结构,并通过扫描电子显微镜对其形貌进行了详细研究。如图 1a 所示, ZnIn_2S_4 呈现的由纳米片组成的纳米花形貌,可以观察到 Pt 掺杂之后,对形貌没有造成太大的影响(图 1b)。其次,没有在 FESEM 上观察到 Pt 纳米颗粒的存在,说明 Pt 的含量少且分散性好。X 射线衍射(XRD)是一种有效的技术手段,用于深入探究物质的结构特征。通过仔细分析图 2 中展示的 XRD 谱图,我们可以清晰地识别出 ZnIn_2S_4 的物相与 ZnIn_2S_4 的标准衍射峰(JCPDS NO. 60-2023)相吻合,这证实了所制备样品的结构特征。可以观察到, Pt 掺杂之后 ZnIn_2S_4 的特征峰向低角度偏移,说明掺杂之后 ZnIn_2S_4 的晶格发生膨胀。值得注意的是,在 Pt- ZnIn_2S_4 的衍射峰中,我们并未观察到明显有关 Pt 的衍射峰。这可能是由于 Pt 在复合物中的加载量较低,导致其在 XRD 谱图中的信号强度不足以被准确识别。

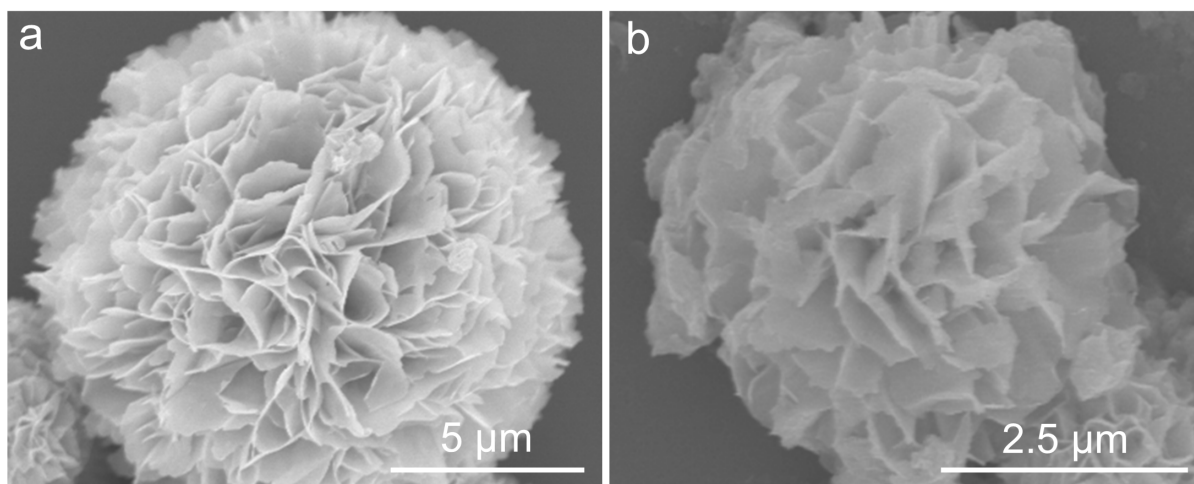


Figure 1. FESEM images of the as-prepared a. ZnIn_2S_4 and b. Pt- ZnIn_2S_4

图 1. FESEM 图 a. ZnIn_2S_4 和 b. Pt- ZnIn_2S_4

利用 XPS 技术研究价态和电子相互作用。如图 3 所示, Zn 2p 图谱中位于 1044.9 eV 和 1021.9 eV 处的特征峰分别属于 Zn^{2+} 的 $\text{Zn } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Zn } 2p_{1/2}$; Zn 2p 图谱中位于 444.5 eV 和 452.1 eV 处的特征峰分别属于 In^{3+} 的 $\text{In } 3d_{5/2}$ 和 $\text{In } 3d_{3/2}$; 此外,可以观察到, Pt 掺杂之后, Zn 2p 和 In 3d 的峰均会向低结合能方向偏移,这说明在 Pt 掺杂之后电子会向 ZnIn_2S_4 上转移,用于 CO_2 光还原反应。

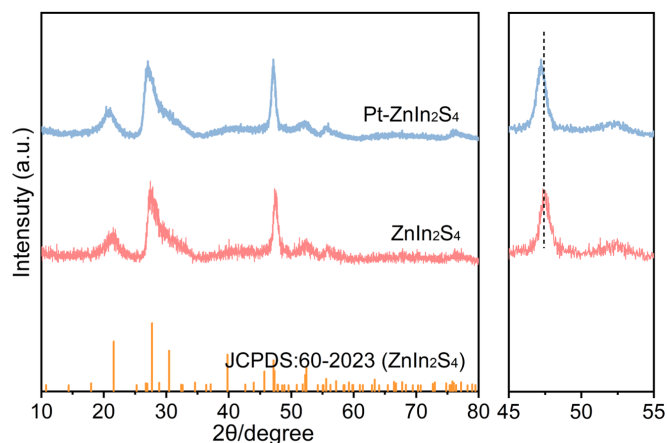


Figure 2. XRD patterns of ZnIn_2S_4 and $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$
图 2. ZnIn_2S_4 和 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ 样品的 XRD 图谱

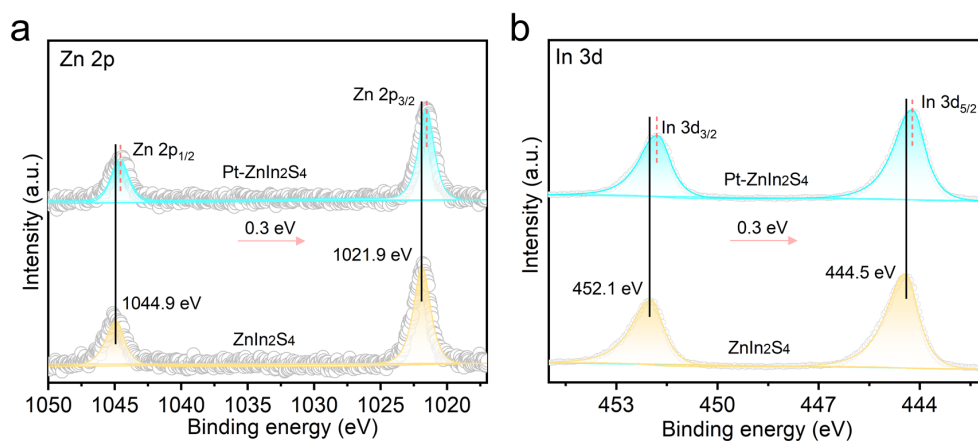


Figure 3. a. XPS of ZnIn_2S_4 and b. $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$
图 3. A. ZnIn_2S_4 and b. $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ 样品的 XPS 谱图

在 300 W Xe 灯模拟的 AM1.5G 和截止滤光片($\lambda > 420 \text{ nm}$)照射下, 我们评估了所制备材料在气固条件下的光催化 CO_2 还原性能, 其中不添加任何牺牲试剂和光敏剂。实验结果显示, 单一的 ZnIn_2S_4 材料在光催化 CO_2 方面表现出较差的性能。这主要是由于单一材料中的电子和空穴复合率较高, 以及光腐蚀现象的存在, 导致在反应进行到第二个小时后, 其活性显著下降(如图 4a 所示)。然而, 当少量 Pt 掺杂之后, 光催化 CO_2 的还原速率得到了显著提升。这一增强效应归因于 Pt 掺杂之后能够有效促进光生电荷的分离和转移, 并显著提高了可见光的吸收能力。此外, 我们还研究了 Pt 的负载量对光催化 CO_2 还原活性的影响, 发现其表现出先增加后减少的趋势(如图 4b 所示)。在这些异质结光催化剂中, 当 Pt 的添加量为 $30 \mu\text{L}$ 时, 光催化 CO_2 还原速率达到最佳, 高达 $20.7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是 ZnIn_2S_4 的 3.1 倍。为了全面评估光催化材料的稳定性, 我们对 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 复合材料进行了连续的循环测试(如图 4c 所示)。随着测试时间的延长, 可以发现性能没有明显的降低。这一结果证明了 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 复合材料具有良好的稳定性。最后, 我们通过不同实验条件的对照实验, 证实了产生的 CO 确实是通过 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 光催化剂催化还原 CO_2 而来的(如图 4d 所示)。

通过紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS)分析, 我们深入探讨了 ZnIn_2S_4 的加载对 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 可见光吸收能力的影响, 旨在揭示 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 光催化剂性能提升的内在机制。如图 5a 所示, 原始的 ZnIn_2S_4

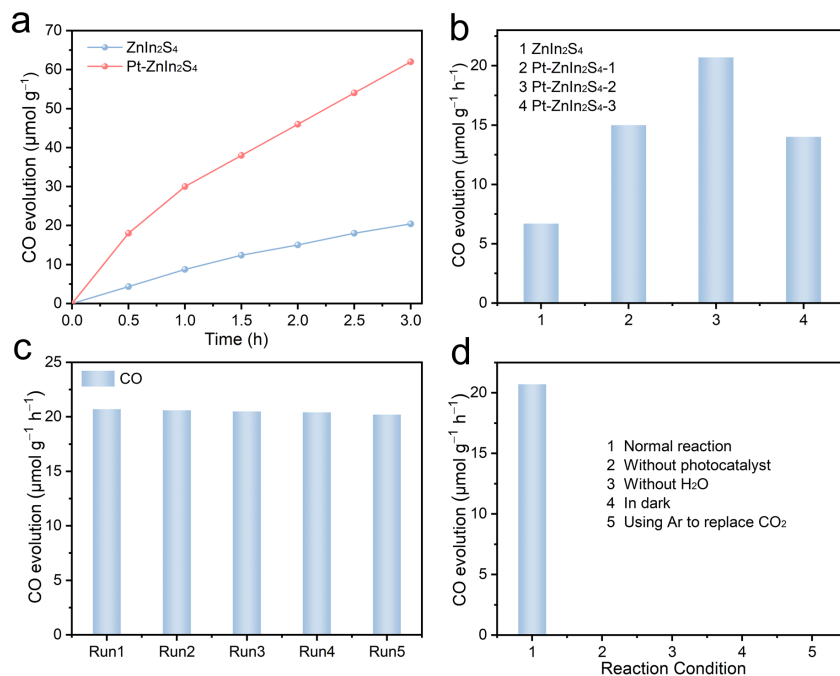


Figure 4. a. Photocatalytic CO₂ reduction of ZnIn₂S₄, b. Photocatalytic CO₂ reduction of ZnIn₂S₄ and Pt-ZnIn₂S₄-x (x = 1, 2, 3), c. cyclic test of Pt-ZnIn₂S₄-2 and d. control experiment

图 4. a. ZnIn₂S₄ 和 Pt-ZnIn₂S₄-2 在 3 个小时内的光催化 CO₂ 还原性能图, b. ZnIn₂S₄ 和 Pt-ZnIn₂S₄-x (x = 1, 2, 3) 在 3 个小时内的光催化 CO₂ 还原性能图, c. Pt-ZnIn₂S₄-2 循环测试图和 d 对照实验

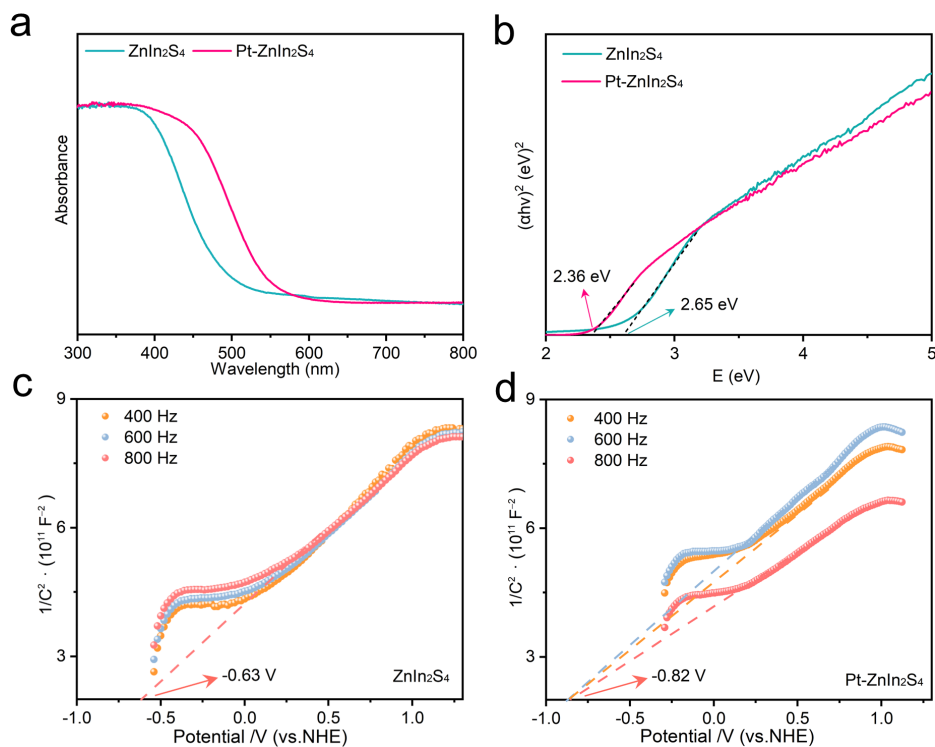


Figure 5. a. UV-vis DRS of different samples. b. Tauc plots of the ZnIn₂S₄ and Pt-ZnIn₂S₄-2, c. and d. Mott-Schottky curve of the ZnIn₂S₄ and Pt-ZnIn₂S₄-2

图 5. a. 不同样品的 UV-vis DRS, b. ZnIn₂S₄ 和 Pt-ZnIn₂S₄-2 的 Tauc 图, c. 和 d. ZnIn₂S₄ 和 Pt-ZnIn₂S₄-2 的莫特肖特基曲线

纳米花在约 510 nm 处展现出强烈的吸收带边,充分显示了其良好的可见光吸收能力。Pt 掺杂之后的吸收带边不仅发生红移,而且在整个可见光范围内的吸收强度都得到了显著的提升。基于 Kubelka-Munk 函数,我们计算得出 ZnIn_2S_4 纳米花和 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 的 E_g 值为 2.65 和 2.36 eV(图 5b)。为了进一步了解 ZnIn_2S_4 和 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 的电子性质,我们采用莫特-肖特基测量法确定了不同频率下 ZnIn_2S_4 和 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 的平带电势(E_{fb})。如图 5c-d 所示, ZnIn_2S_4 和 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 的莫特-肖特基曲线呈现出正斜率,这证明了其 n 型半导体的特性。通过测量,我们得出平带电势大约为 -0.63 和 -0.82 V (vs. NHE, pH = 7)。根据 $E_{CB} \approx E_{fb}$ 和公式 $E_g = E_{VB} - E_{CB}$,我们可以计算出 ZnIn_2S_4 和 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 相对于 NHE 在 pH = 7 时的价带电位(E_{VB}),为 2.02 和 1.54 V。基于以上分析, $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 的导带位置更负,且远高于 CO_2 还原所需的电势,这为其良好的还原能力提供了理论基础。通过 Pt 的负载, $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 的光吸收性能得到了显著提升,这为其在光催化 CO_2 还原反应中的优异表现提供了有力支持。

为了全面评估载流子分离的效率,我们采用了光电流、表面光电压、电化学阻抗谱(EIS)以及线性扫描伏安法(LSV)测试等多种手段。实验结果如图 6 所示,为我们提供了关于 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 复合物性能提升机制的深入认识。首先,通过瞬态光电流响应测试(图 6a),我们发现 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 相较于原始 ZnIn_2S_4 展现出更强的光电流信号。这一结果表明,在 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 复合物中,光生载流子的分离效率得到了显著提升。这归因于 Pt 掺杂之后,能够有效促进光生电子和空穴的分离,减少它们的复合几率。其次,PL 光谱测试(图 6b)进一步证实了 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 复合物中载流子分离效率的提升。较低的 PL 强度意味着复合物中的电子更容易转移到材料表面,从而参与光催化反应。这一结果再次证明了 Pt 的加入有助于改善 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 的电荷分离能力。此外,电化学阻抗谱(EIS)测试(图 6c)为我们提供了关于电荷转移电阻的信息。在 EIS 图谱中, $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 的弧半径明显小于原始 ZnIn_2S_4 ,这表明在复合物中电荷转移电阻较低,

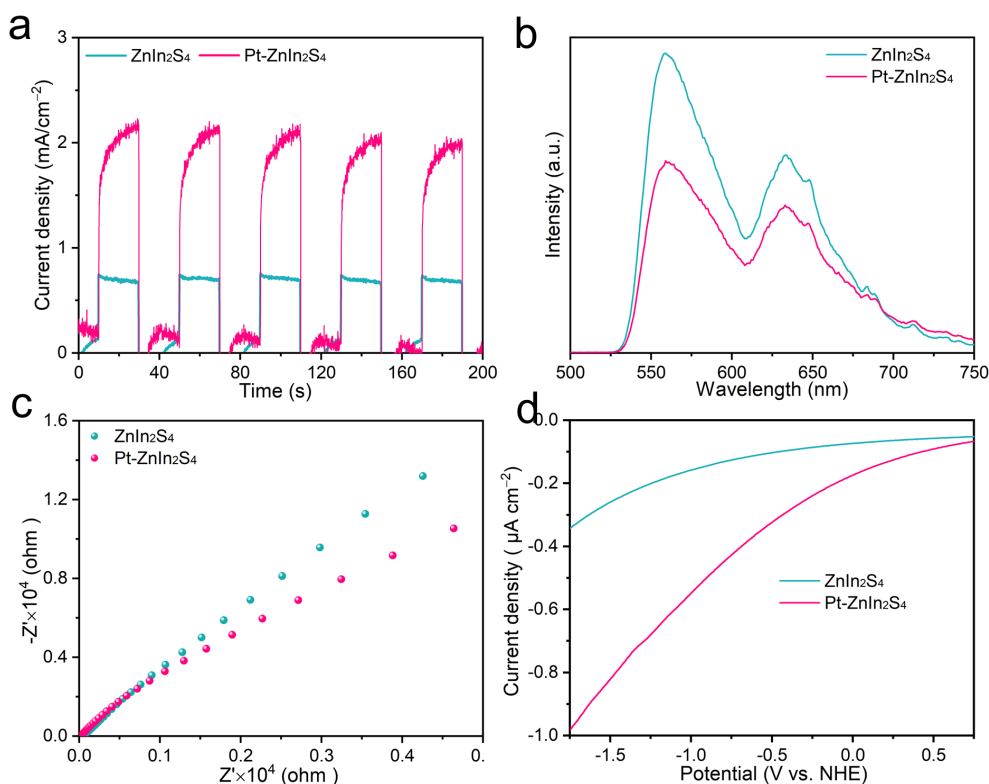


Figure 6. a. transient photocurrent response, b. SPV, c. EIS plots, d. LSV of the ZnIn_2S_4 and $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2
图 6. ZnIn_2S_4 和 $\text{Pt-ZnIn}_2\text{S}_4$ -2 样品的 a. 瞬态光电流谱图, b. 表面光电电压图, c. EIS 图谱和 d. LSV 图谱

有利于光生载流子的快速传输和分离[27]-[29]。因此, Pt 的加入不仅提高了 ZnIn₂S₄ 的电荷分离效率, 还加速了电荷的传输过程。最后, 通过线性扫描伏安法(LSV)测试(图 6d), 我们比较了 ZnIn₂S₄ 和 Pt-ZnIn₂S₄-2 复合物的 CO₂ 还原能力。结果显示, 与原始 ZnIn₂S₄ 相比, Pt-ZnIn₂S₄-2 复合物具有更低的过电位, 这意味着在相同的电位下, 复合物能够产生更多的 CO [30]。这一结果证明了 Pt 掺杂可以显著提升光催化 CO₂ 还原性能。综上所述, 通过光电流、PL、电化学阻抗谱以及 LSV 等多种表征手段, 我们证实了 Pt 存在可以加快 ZnIn₂S₄ 的电荷分离能力, 进而使其性能大幅提升。

4. 结论

在这项工作中, 我们通过一种简单而温和的光沉积方法, 成功地合成了 Pt-ZnIn₂S₄ 纳米花。值得一提的是, 仅通过引入少量的 Pt, 便显著提升了 ZnIn₂S₄ 纳米花的光催化性能。当 Pt 的负载量最佳时, Pt 掺杂的 ZnIn₂S₄ 纳米花展现出了高达 20.7 μmol·g⁻¹·h⁻¹ 的 CO 生成速率, 这一数值是原始 ZnIn₂S₄ 的 3.1 倍。性能的显著提升主要归因于 Pt 的引入对材料光吸收能力和界面电荷转移特性的优化作用。具体而言, 通过紫外-可见漫反射光谱可以发现, Pt 掺杂显著增强了 ZnIn₂S₄ 纳米花在可见光波段的光吸收性能, 使其光能利用率得到有效提升。通过瞬态光电流响应和电化学阻抗谱等表征手段证实, Pt 的引入显著促进了光生载流子的分离效率, 并加速了界面电荷转移过程。同时, 光致发光光谱分析表明, Pt 的存在有效抑制了光生电子-空穴对的复合, 从而显著提升了材料的光催化性能。本研究通过光沉积法成功构建了高效的光催化剂, 不仅为开发新型光催化材料提供了新的研究思路, 也为类似光催化体系的设计与优化提供了理论依据和技术参考。

参考文献

- [1] Uddin, N., Zhang, H., Du, Y., Jia, G., Wang, S. and Yin, Z. (2020) Structural-Phase Catalytic Redox Reactions in Energy and Environmental Applications. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 1905739. <https://doi.org/10.1002/adma.201905739>
- [2] Wang, X., Ren, Y., Li, Y. and Zhang, G. (2022) Fabrication of 1D/2D BiPO₄/g-C₃N₄ Heterostructured Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Efficiency for NO Removal. *Chemosphere*, **287**, Article ID: 132098. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132098>
- [3] Yang, Y., Li, P., Zheng, X., Sun, W., Dou, S.X., Ma, T., *et al.* (2022) Anion-Exchange Membrane Water Electrolyzers and Fuel Cells. *Chemical Society Reviews*, **51**, 9620-9693. <https://doi.org/10.1039/d2cs00038e>
- [4] Zheng, X., Yuan, M., Zhao, Y., Li, Z., Shi, K., Li, H., *et al.* (2023) Status and Prospects of MXene-Based Lithium-Oxygen Batteries: Theoretical Prediction and Experimental Modulation. *Advanced Energy Materials*, **13**, Article ID: 2204019. <https://doi.org/10.1002/aenm.202204019>
- [5] Schwietzke, S., Sherwood, O.A., Bruhwiler, L.M.P., Miller, J.B., Etiopie, G., Dlugokencky, E.J., *et al.* (2016) Upward Revision of Global Fossil Fuel Methane Emissions Based on Isotope Database. *Nature*, **538**, 88-91. <https://doi.org/10.1038/nature19797>
- [6] Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R.B., Bland, A.E., *et al.* (2008) Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: A Review. *Journal of Environmental Sciences*, **20**, 14-27. [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(08\)60002-9](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(08)60002-9)
- [7] Ombadi, M., Risser, M.D., Rhoades, A.M. and Varadharajan, C. (2023) A Warming-Induced Reduction in Snow Fraction Amplifies Rainfall Extremes. *Nature*, **619**, 305-310. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06092-7>
- [8] Wang, W., An, W., Ramalingam, B., Mukherjee, S., Niedzwiedzki, D.M., Gangopadhyay, S., *et al.* (2012) Size and Structure Matter: Enhanced CO₂ Photoreduction Efficiency by Size-Resolved Ultrafine Pt Nanoparticles on TiO₂ Single Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 11276-11281. <https://doi.org/10.1021/ja304075b>
- [9] Indrakanti, V.P., Kubicki, J.D. and Schobert, H.H. (2009) Photoinduced Activation of CO₂ on Ti-Based Heterogeneous Catalysts: Current State, Chemical Physics-Based Insights and Outlook. *Energy & Environmental Science*, **2**, 745-758. <https://doi.org/10.1039/b822176f>
- [10] Roy, S.C., Varghese, O.K., Paulose, M. and Grimes, C.A. (2010) Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons. *ACS Nano*, **4**, 1259-1278. <https://doi.org/10.1021/nn9015423>
- [11] Wang, L., Cheng, B., Zhang, L. and Yu, J. (2021) *In Situ* Irradiated XPS Investigation on S-scheme TiO₂@ZnIn₂S₄

- Photocatalyst for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction. *Small*, **17**, Article ID: 2103447. <https://doi.org/10.1002/smll.202103447>
- [12] Wu, J., Huang, Y., Ye, W. and Li, Y. (2017) CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach. *Advanced Science*, **4**, Article ID: 1700194. <https://doi.org/10.1002/advs.201700194>
- [13] Wang, K., Du, Y., Li, Y., Wu, X., Hu, H., Wang, G., *et al.* (2022) Atomic-Level Insight of Sulfidation-Engineered Aurivillius-Related Bi₂O₂SiO₃ Nanosheets Enabling Visible Light Low-Concentration CO₂ Conversion. *Carbon Energy*, **5**, e264. <https://doi.org/10.1002/cey2.264>
- [14] Liu, F. and Fan, Z. (2023) Defect Engineering of Two-Dimensional Materials for Advanced Energy Conversion and Storage. *Chemical Society Reviews*, **52**, 1723-1772. <https://doi.org/10.1039/d2cs00931e>
- [15] Gong, E., Ali, S., Hiragond, C.B., Kim, H.S., Powar, N.S., Kim, D., *et al.* (2022) Solar Fuels: Research and Development Strategies to Accelerate Photocatalytic CO₂ Conversion into Hydrocarbon Fuels. *Energy & Environmental Science*, **15**, 880-937. <https://doi.org/10.1039/d1ee02714j>
- [16] He, Y., Yin, L., Yuan, N. and Zhang, G. (2024) Adsorption and Activation, Active Site and Reaction Pathway of Photocatalytic CO₂ Reduction: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **481**, Article ID: 148754. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148754>
- [17] Wang, S., Wang, J., Wang, Y., Sui, X., Wu, S., Dai, W., *et al.* (2024) Insight into the Selectivity-Determining Step of Various Photocatalytic CO₂ Reduction Products by Inorganic Semiconductors. *ACS Catalysis*, **14**, 10760-10788. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c01712>
- [18] Liao, L., Xie, G., Xie, X. and Zhang, N. (2023) Advances in Modulating the Activity and Selectivity of Photocatalytic CO₂ Reduction to Multicarbon Products. *The Journal of Physical Chemistry C*, **127**, 2766-2781. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c08963>
- [19] Albero, J., Peng, Y. and García, H. (2020) Photocatalytic CO₂ Reduction to C₂+ Products. *ACS Catalysis*, **10**, 5734-5749. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00478>
- [20] Yang, R., Mei, L., Fan, Y., Zhang, Q., Zhu, R., Amal, R., *et al.* (2021) ZnIn₂S₄-Based Photocatalysts for Energy and Environmental Applications. *Small Methods*, **5**, Article ID: 2100887. <https://doi.org/10.1002/smt.202100887>
- [21] Huang, H., Xiao, K., Tian, N., Dong, F., Zhang, T., Du, X., *et al.* (2017) Template-Free Precursor-Surface-Etching Route to Porous, Thin G-C₃N₄ Nanosheets for Enhancing Photocatalytic Reduction and Oxidation Activity. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 17452-17463. <https://doi.org/10.1039/c7ta04639a>
- [22] Pan, B., Wu, Y., Rhimi, B., Qin, J., Huang, Y., Yuan, M., *et al.* (2021) Oxygen-Doping of ZnIn₂S₄ Nanosheets Towards Boosted Photocatalytic CO₂ Reduction. *Journal of Energy Chemistry*, **57**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.024>
- [23] Zhou, F., Zhang, Y., Wu, J., Yang, W., Fang, X., Jia, T., *et al.* (2024) Utilizing Er-Doped ZnIn₂S₄ for Efficient Photocatalytic CO₂ Conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, **341**, Article ID: 123347. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123347>
- [24] Chen, X., Sun, H., Zelekew, O.A., Zhang, J., Guo, Y., Zeng, A., *et al.* (2020) Biological Renewable Hemicellulose-Template for Synthesis of Visible Light Responsive Sulfur-Doped TiO₂ for Photocatalytic Oxidation of Toxic Organic and As(III) Pollutants. *Applied Surface Science*, **525**, Article ID: 146531. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146531>
- [25] Shi, X., Dai, C., Wang, X., Hu, J., Zhang, J., Zheng, L., *et al.* (2022) Protruding Pt Single-Sites on Hexagonal ZnIn₂S₄ to Accelerate Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Nature Communications*, **13**, Article No. 1287. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28995-1>
- [26] Xiong, Z., Wang, H., Xu, N., Li, H., Fang, B., Zhao, Y., *et al.* (2015) Photocatalytic Reduction of CO₂ on Pt²⁺-p⁰/TiO₂ Nanoparticles under UV/Vis Light Irradiation: A Combination of Pt²⁺ Doping and Pt Nanoparticles Deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 10049-10062. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.075>
- [27] Wang, S., Guan, B.Y. and Lou, X.W.D. (2018) Construction of ZnIn₂S₄-In₂O₃ Hierarchical Tubular Heterostructures for Efficient CO₂ Photoreduction. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 5037-5040. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02200>
- [28] Wang, S., Wang, Y., Zhang, S.L., Zang, S. and Lou, X.W. (2019) Supporting Ultrathin ZnIn₂S₄ Nanosheets on Co/N-Doped Graphitic Carbon Nanocages for Efficient Photocatalytic H₂ Generation. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1903404. <https://doi.org/10.1002/adma.201903404>
- [29] Zhang, H., Wang, Y., Zuo, S., Zhou, W., Zhang, J. and Lou, X.W.D. (2021) Isolated Cobalt Centers on W₁₈O₄₉ Nanowires Perform as a Reaction Switch for Efficient CO₂ Photoreduction. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 2173-2177. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c08409>
- [30] Lu, K., Li, Y., Zhang, F., Qi, M., Chen, X., Tang, Z., *et al.* (2020) Rationally Designed Transition Metal Hydroxide Nanosheet Arrays on Graphene for Artificial CO₂ Reduction. *Nature Communications*, **11**, Article No. 5181. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18944-1>